

540880

10/540880

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 27 JUN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

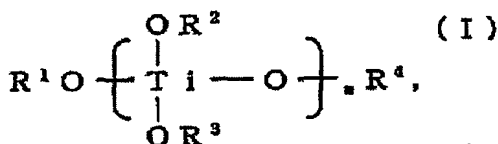
(10) 国際公開番号
WO 2004/063449 A1

- (51) 国際特許分類: D04H 1/42, C08G 63/87, D21H 13/24, D01F 8/14
三丁目4番1号 帝人株式会社 大阪研究センター内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016965
- (22) 国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-1876 2003年1月8日 (08.01.2003) JP
特願2003-63148 2003年3月10日 (10.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TEIJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府 大阪市中央区 南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 稲垣 健治 (INAGAKI, Kenji) [JP/JP]; 〒567-0006 大阪府 茨木市 耳原
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都 港区 虎ノ門 三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

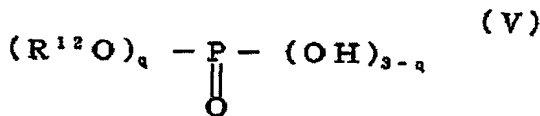
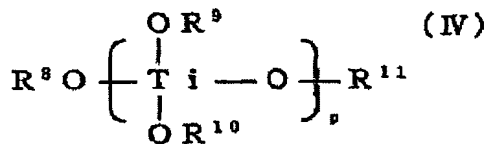
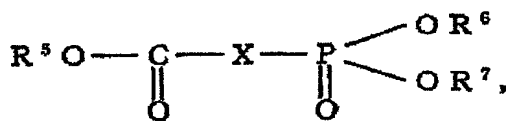
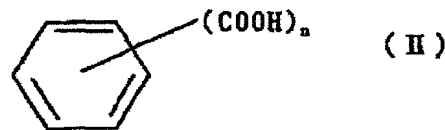
[続葉有]

(54) Title: NONWOVEN FABRIC OF POLYESTER COMPOSITE FIBER

(54) 発明の名称: ポリエステル複合繊維不織布



(III)



(57) Abstract: A nonwoven fabric of polyester composite fibers which has a satisfactory color tone (low value of b*). It is formed from short composite fibers obtained from a polyester polymer obtained with the following catalyst and a fusion-bondable polymer. The catalyst comprises: (1) a mixture of a phosphorus compound ingredient comprising a phosphorus compound represented by the formula (III) with a titanium compound ingredient comprising a titanium alkoxide represented by the following formula (I) and/or a product of the reaction of the titanium alkoxide with a carboxylic acid represented by the formula (II) or anhydride thereof; and/or (2) a product of the reaction of a phosphorus compound ingredient comprising a phosphorus compound represented by the formula (V) with a titanium compound ingredient comprising a titanium alkoxide (IV) represented by the formula (IV) and/or a product of the reaction of the titanium alkoxide with a carboxylic acid represented by the formula (III) or anhydride thereof.

[続葉有]

WO 2004/063449 A1



TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

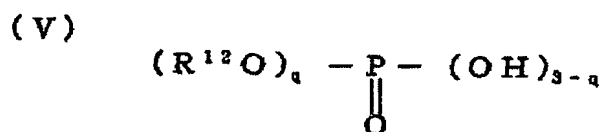
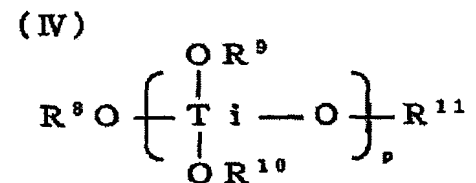
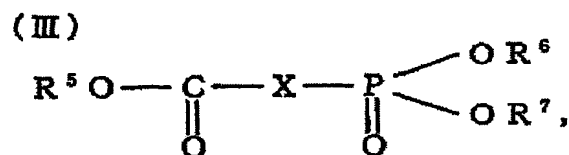
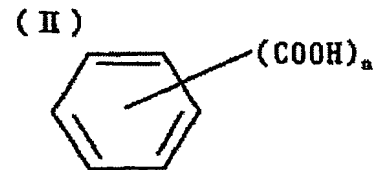
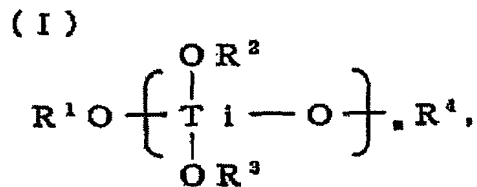
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

良好な色調（低 b^* 値）を有するポリエステル複合繊維不織布は、下記触媒を用いて得られたポリエステルポリマーと、熱融着性ポリマーとから構成される複合短繊維から形成され、下記触媒は、（１）下記式（Ⅰ）チタンアルコキシド及び／又は、それと式（Ⅱ）のカルボン酸又はその無水物との反応生成物からなるTi化合物成分と、式（Ⅲ）のP化合物からなるP化合物成分との混合物、及び／又は（２）式（Ⅳ）のチタンアルコキシド（Ⅳ）及び／又は、それと式（Ⅲ）のカルボン酸又はその無水物との反応生成物からなるTi化合物成分と、式（Ⅴ）のP化合物からなるP化合物成分との反応生成物を含む。



明 細 書

ポリエステル複合繊維不織布

技術分野

本発明は、ポリエステル複合繊維不織布に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、良好な色調と優れた溶融紡糸性とを有するポリエステル樹脂を用いて製造されたポリエステル複合繊維不織布に関するものである。本発明のポリエステル複合繊維不織布は、食料品に接触する用途に用いられるシート材料、例えば、食品用包装材料、紅茶パック、お茶パック、コーヒーフィルター等の食品用フィルター、アク取りシート、油こしシート、キッチン用ワイパー、逆浸透膜用基材衛生材料、各種飲料用フィルターなどに有用なものである。

背景技術

ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されており、特に不織布の用途においても、優れた機械的強度、寸法安定性及び耐熱性、耐光性を有していることが知られている。

このような繊維用のポリマー、例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、次いでこれを、重縮合触媒の存在下で、減圧加熱下に、所定の重合度になるまで反応させることによって製造されている。また、他のポリエステル、例えば、ポリエチレンナフ

タレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートなども上記と同様の方法によって製造されている。

このとき、重縮合触媒の種類によっては、得られるポリエステル
の品質が大きく左右されることはよく知られており、ポリエチレン
テレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が最も広
く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を使用した場合、ポリエステル
を長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（
以下、単に口金異物と記することがある。）が付着堆積し、熔融ポ
リマー流れに曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因と
なって紡糸、延伸などの後工程において毛羽、断糸あるいは繊維物
性の斑などが発生するという問題がある。特に（繊維物性を最大限
に活用しなければならない）フィラメント繊維においては上記欠点
の解決が望まれていた。

この問題を回避するため、チタン化合物例えばチタンテトラブト
キシドを用いることも知られているが、このようにすると得られる
ポリマーの熱的安定性が悪く、熔融時における劣化が激しく、この
ために機械的強度の高い繊維を得ることが難しい。また、得られた
ポリエステル自身が黄色く着色したものであり、最終的に得られる
繊維の色調が不満足なものになるという問題があった。

このような問題を解決する手段として、チタン化合物とトリメリ
ット酸とを反応させて得られた反応生成物をポリエステル製造用触
媒として使用すること（例えば、特許文献1参照。）、及びチタン
化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物をポリエ
ステル製造用触媒として使用すること（例えば、特許文献2参照。
）などが開示されている。確かに、これら方法によれば、ポリエス
テルの熔融熱安定性はある程度向上するけれども、その向上効果は

不十分であり、また得られるポリエステル樹脂の色調の改善が必要である。さらに、チタン化合物とリン化合物との錯体を、ポリエステル製造用触媒として用いることが提案されている（例えば、特許文献3参照。）しかし、この方法を用いると、熔融熱安定性こそある程度は向上するけれども、この効果は十分なものではなく、得られるポリエステルの色調の改善が必要であるという問題があった。

上記引用文献は下記のとおりである。

〔特許文献1〕

特公昭59-46258号公報

〔特許文献2〕

特開昭58-38722号公報

〔特許文献3〕

特開平7-138354号公報

発明の開示

本発明の目的は、良好な色調（高いL値及び低いb値）を有する高品質のポリエステルポリマーと、熱融着性ポリマーとから製造されたポリエステル複合繊維を含み、品質の均一性の高い不織布を提供することにある。

本発明のポリエステル繊維複合不織布は、熱融着性ポリマー及び繊維形成性熱可塑性ポリマーからなる熱接着性複合短繊維を含む不織布であって、

前記熱融着性ポリマーは、前記複合短繊維の長手方向に沿って伸びる周面の一部を形成しており、かつ前記繊維形成性熱可塑性ポリマーは、前記短繊維の残余の部分を形成しており、

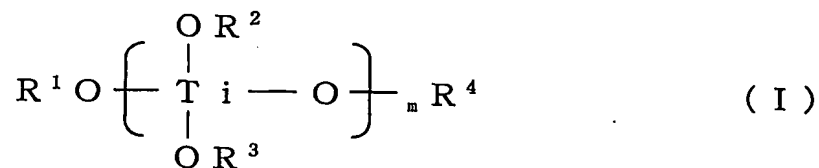
前記繊維形成性熱可塑性ポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたポリエステルポ

リマーから選ばれ、

前記触媒が、下記混合物（１）及び反応生成物（２）から選ばれた少なくとも１種を含むものであって、

前記触媒用混合物（１）が、下記成分（Ａ）及び（Ｂ）：

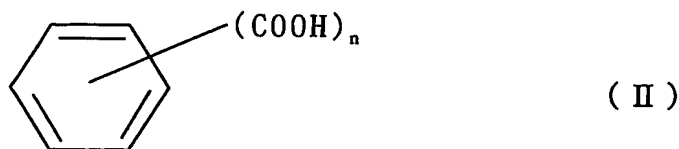
（Ａ）（ａ）下記一般式（Ｉ）：



〔上記式（Ｉ）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた１種を表し、 m は１～４の整数を表し、 m が２，３又は４の整数を表すとき、２個、３個又は４個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（ｂ）前記一般式（Ｉ）のチタンアルコキシドと、下記一般式（Ⅱ）：

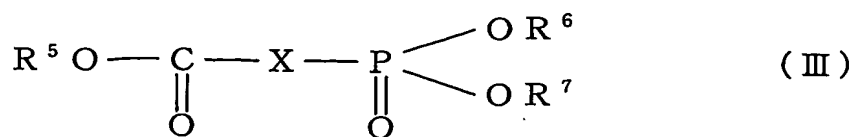


〔上記式（Ⅱ）中、 n は、２～４の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも１種からなるチタン化合物成分（Ａ）と、

（Ｂ）下記一般式（Ⅲ）：



〔但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}(\text{Y})-$ 基 (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す〕

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_P が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

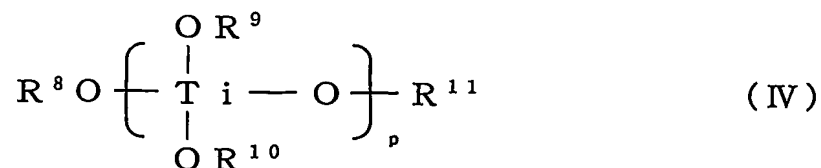
$$1 \leq M_P / M_{Ti} \leq 15 \quad (\text{i})$$

$$10 \leq M_P + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 下記一般式 (IV) :



〔但し、上記式 (IV) 中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、1～20 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は 1

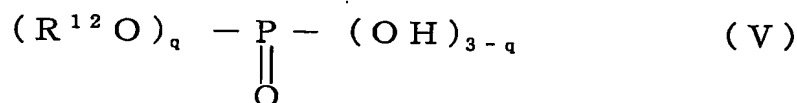
～3の整数を示し、 p が2又は3であるとき、2個又は3個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なっているもよい]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式(IV)のチタンアルコキシドと、前記一般式(II)により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分(C)と、

(D) 下記一般式(V) :



[上記式(V)において、 R^{12} は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は1又は2の整数を表す]

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分(D)と、の反応生成物であることを特徴とするものである。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記触媒用混合物(1)の成分(A)及び前記触媒用反応生成物(2)の成分(C)の各々において、チタンアルコキシド(a)及びチタンアルコキシド(c)の各々と、一般式(II)の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比が2:1～2:5の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記触媒用反応生成物(2)において、成分(D)の成分(C)に対する反応量比

が、成分（D）に含まれるリン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P/Ti）に換算して、1：1～3：1の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記反応生成物（2）用一般式（V）のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたものであることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1，2-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記ポリエステルポリマーが、L*a*b*表色系（JIS Z 8729）において、L*値が77～85でありb*値が2～5であることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記複合短繊維が、サイドーバイーサイド型構造を有するものであってもよい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記複合短繊維が、同心又は偏心芯鞘型構造を有し、その同心又は偏心芯部が前記繊維形成性熱可塑性ポリマーにより形成され、かつ同心又は偏心鞘部が熱融着性ポリマーにより形成されているものであってもよい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記熱融着性ポリマーと、前記繊維形成性熱可塑性ポリマーとの質量比が、30：70～70：30の範囲内にあることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記熱融着性ポリマーが、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系単一重合体及び共重合体、ポリオレフィン系単一重合体及び共重合体、及びポリビニルアルコール系ポリマーから選ばれることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、前記ポリエステル複合短繊維が、0.01～10dtexの単繊維繊度及び5～100mmの繊維長を有するものであることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布は、前記ポリエステル複合繊維からカード法、抄造法、又はエアレイド法により形成され、かつ熱処理を施されたものであることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布は、前記熱処理前に絡合処理を施されたものであってもよい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布において、それに含まれる前記ポリエステル複合短繊維の含有割合が、25～100質量%であることが好ましい。

本発明のポリエステル複合繊維不織布が食品と接触する用途に用いられるものであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリエステル複合繊維不織布は、熱融着性ポリマー及び繊維形成性熱可塑性ポリマーからなる熱接着性複合短繊維を含む不織布である。

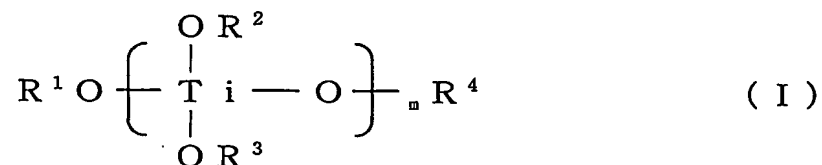
前記熱融着性ポリマーは、前記複合短繊維の長手方向に沿って伸びる周面の一部を形成しており、かつ前記繊維形成性熱可塑性ポリ

マーは、前記複合短繊維の残余の部分形成している。

前記繊維形成性熱可塑性ポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたポリエステルポリマーから選ばれる。

前記ポリエステルポリマー製造用触媒は、混合物（１）及び反応生成物（２）から選ばれた少なくとも１種を含むものであって、触媒用混合物（１）は下記に述べるチタン化合物成分（Ａ）及びリン化合物（Ｂ）の混合物であり、前記反応生成物（２）は、下記チタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物成分（Ｄ）との反応生成物である。

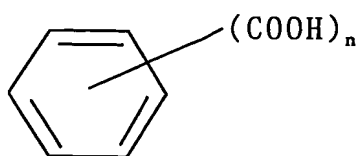
前記触媒用混合物（１）用チタン化合物成分（Ａ）は、（a）下記一般式（I）：



〔上記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、１～２０個、好ましくは１～６個、の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた１種を表し、 m は１～４、好ましくは２～４、の整数を表し、 m が２、３又は４の整数を表すとき、２個、３個又は４個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：



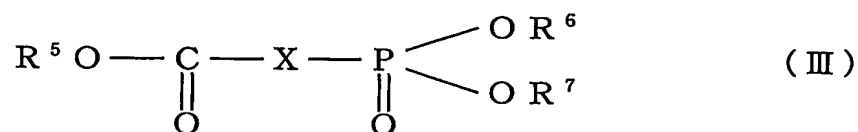
(II)

[上記 (II) 中、 n は、2 ~ 4、好ましくは 3 ~ 4、の整数を表す]

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるものである。

また重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) は、
下記一般式 (III) :

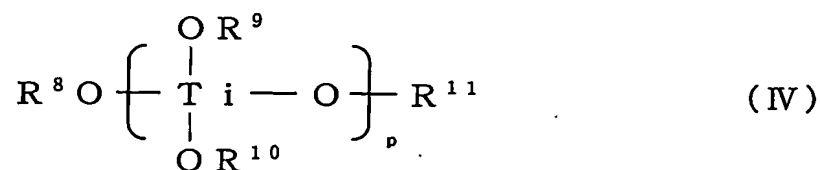


[但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 基及び $-\text{CH}_2(\text{Y})$ (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す]

により表される少なくとも 1 種からなるものである。

また、重縮合触媒用反応生成物 (2) のチタン化合物成分 (C) は、

(c) 下記一般式 (IV) :



〔上記式（Ⅳ）中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、1～20個、好ましくは1～6個、の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は1～3、好ましくは1又は2、の整数を示し、 p が2又は3であるとき、2個又は3個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なってもよい。〕

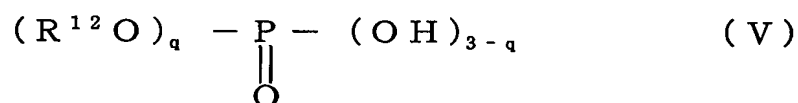
により表されるチタンアルコキシド、及び

（d）前記一般式（Ⅳ）のチタンアルコキシドと、前記一般式（Ⅱ）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応性生物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるものである。

重縮合触媒用反応生成物（2）のリン化合物成分（D）は、

下記一般式（Ⅴ）：



〔上記式（Ⅴ）において、 R^{12} は1～20個の炭素原子を有するアルキル基又は6～20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は1又は2の整数を表す。〕

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるものである。

重縮合触媒として、前記チタン化合物成分（A）と前記リン化合物成分（B）との混合物（1）を用いる場合、チタン化合物成分（A）として用いられる一般式（Ⅰ）により表されるチタンアルコキシド（a）、及びこのチタンアルコキシド（a）と、一般式（Ⅱ）により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物（b）は、ポリエステルポリマーに対する可溶性又は親和性が高く、従って、重縮合により得られたポリエステルポリマー中にチタ

ン化合物成分（A）が残留していても、その熔融紡糸の際に、紡糸口金の周辺に異物の堆積を生ずることがなく、このため品質の良好なポリエステルフィラメントを、高い紡糸効率で製造することが可能になる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（A）に用いられる一般式（I）のチタンアルコキシド（a）としては、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

本発明に用いられる重縮合触媒用チタン化合物成分（C）に用いられる一般式（IV）のチタンアルコキシド（c）としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、及びチタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシド、並びにオクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートなどが好ましく用いられる。特に、リン化合物成分との反応性の高いチタンテトラブトキシドを用いることが好ましい。

また、チタンアルコキシド（a）又は（c）と反応させる一般式（II）の芳香族多価カルボン酸及びその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及び、これらの無水物から選ばれることが好ましい。特に、トリメリット酸無水物を用いると、得られる反応生成物（b）は、ポリエステルポリマーに対して高い親和性を示し、前記異物の堆積防止に有効なものである。

上記チタンアルコキシド（a）又は（c）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、例えば溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶解し、この混合

液にチタンアルコキシド (a) 又は (c) を滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間加熱することが好ましい。なお、前記溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から、所望に応じて選択することが好ましい。

ここで、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシド (a) 又は (c) と、一般式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、(2 : 1) ～ (2 : 5) の範囲内にあることが好ましい。

この反応によって得られる反応生成物 (b) 又は (d) はそのまま用いてもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどによる再結晶によって精製した後に用いてもよい。

本発明において、重縮合触媒用混合物 (1) のリン化合物成分 (B) に用いられる一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) は、ホスホン酸誘導体のエステル類、例えば、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、及びカルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体の、ジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル

類、及びジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

一般式 (Ⅲ) のリン化合物 (ホスホネート化合物) からなるリン化合物成分 (B) は、芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合反応に用いられたとき、通常の反応安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物成分 (A) との反応が比較的緩やかに進行するので、重縮合反応工程間の、チタン化合物成分 (A) の触媒活性の持続時間が長く、その結果、チタン化合物成分 (A) の重縮合反応系の、芳香族ジカルボキシレートエステル量に対する使用量比を小さくすることができる。また、一般式 (Ⅲ) のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) を含む重縮合反応系に、多量の安定剤を添加しても、得られるポリエステルポリマーの熱安定性を低下させることがなく、またその色調を不良にすることもない。

本発明において、重縮合触媒として、混合物 (1) を使用する場合、この混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (ii)$$

を満足する配合量で用いられる。

比 M_p / M_{Ti} は、1 以上15以下であり、2 以上10以下であることが好ましい。比 M_p / M_{Ti} が、1 未満であると、得られるポリエステルポリマーの色相が黄味をおびることがあり、また、それが15を超えると、それによる構成された重縮合触媒による重縮合反応性が不十分になり、目的ポリエステルポリマーを得ることが困難になる

。本発明において用いられる比 M_P/M_{Ti} の範囲は、従来のTi-P系触媒のそれにくらべて比較的狭いが、このような範囲に設定することによって、従来のTi-P系触媒では得られなかった優れた効果を得ることが可能になる。

また、和 $(M_{Ti} + M_P)$ の値は、10以上100以下であり、好ましくは20以上70以下である。 $(M_{Ti} + M_P)$ 値が、10未満の場合には、得られるポリエステルポリマーの繊維形成性が不十分になり、熔融紡糸工程における生産効率が不十分になり、かつ得られる繊維の性能も不十分になる。また $(M_{Ti} + M_P)$ 値が100を超えると、得られるポリエステルポリマーを熔融紡糸するときに、紡糸口金周辺に少量ではあるが、異物が堆積する。一般に M_{Ti} の値は2～15であることが好ましく、3～10であることがより好ましい。

本発明において、重縮合触媒として前記反応生成物(2)が用いられるとき、リン化合物成分(D)に用いられる一般式(V)のリン化合物は、モノアルキルホスフェート類、例えばモノ-n-ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、及びモノオレイルホスフェートなど；モノアリアルホスフェート類、例えばモノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、モノアントリルホスフェートなど、ジアルキルホスフェート類、例えばジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、及びジオレイルホスフェート、など；並びにジアリアルホスフェート類、例えばジフェニルホスフェートなどを例示することができる。なかでも、上記式(V)においてqが1であるときのモノアルキルホスフェート、またはモノアリアルホスフェートを用いることが好ましい。

本発明に用いられるリン化合物成分（D）は、一般式（V）のリン化合物の2種以上の混合物であつてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げるることができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが、混合物合計質量を基準として50%以上、特に90%以上を占めるような組成とするのが好ましい。

上記チタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物の調製方法は、例えば両成分（C）及び（D）を混合し、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して両成分（C），（D）の反応生成物が析出物として析出する。この析出物を捕集してポリエステルポリマーの製造用の触媒として用いればよい。

触媒用反応生成物（2）の製造において用いることのできるグリコールとしては、得られた触媒を用いて製造するポリエステルポリマーを構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルポリマーがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコールを用い、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には1，3-プロパンジオールを用い、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールを用いることが好ましい。

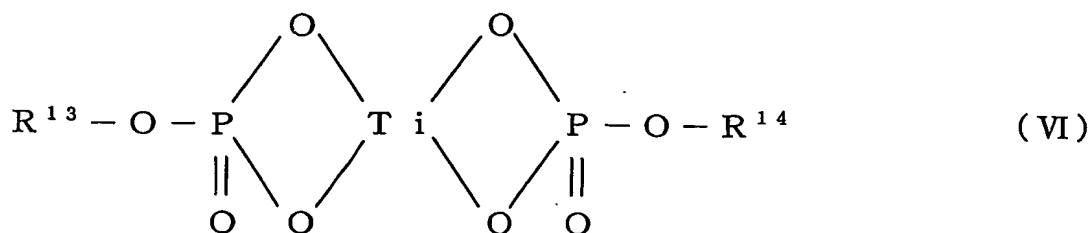
なお、本発明の重縮合触媒用反応生成物（2）は、チタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によつても製造することができる。しかし、加熱によりチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）とが反応

してグリコールに不溶の反応生成物が、析出するので、この析出までの反応は均一に行われることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、チタン化合物成分（C）と、リン化合物成分（D）とのそれぞれのグリコール溶液を予め調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

また、成分（C）と（D）との反応温度は、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得ることができないことがある。

グリコール中で加熱反応するチタン化合物成分（C）とリン化合物成分（D）との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。上記範囲内にある場合には、リン化合物成分（D）とチタン化合物成分（C）とがほぼ完全に反応し、不完全な反応物が存在しなくなるので、この反応生成物をそのまま使用しても、得られるポリエステルポリマーの色相は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物（V）もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

本発明に用いられる、重縮合触媒用反応生成物（2）は、下記一般式（VI）により表される化合物を含有することが好ましい。



(ただし、式 (VI) 中の R^{13} および R^{14} は、それぞれ、互に独立に、前記チタン化合物成分 (C) 用チタンアルコキシドを表す一般式 (IV) における、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および前記リン化合物成分 (D) 用リン化合物を表す一般式 (V) の R^{12} に由来し、かつ 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、または、前記リン化合物 (V) の R^{12} に由来し、かつ 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基から選ばれた 1 種を表す。)

式 (VI) で表されるチタン化合物と、リン化合物 (V) との反応生成物は、高い触媒活性を有しており、かつこれを用いて得られるポリエステルポリマーは、良好な色調 (低い b 値) を有し、アセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量は実用上十分に低く、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、式 (VI) で表される反応生成物は、重縮合触媒中に 50 質量% 以上含まれていることが好ましく、70 質量% 以上含まれることがより好ましい。

上記反応生成物 (2) の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合するに際し、上記のようにして得た析出反応生成物 (2) を含むグリコール液から、析出反応生成物 (2) とグリコールとを分離する必要はなく、そのままポリエステルポリマー製造用触媒として用いることができる。また、析出反応生成物 (2) を含むグリコール液から、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、この析出反応生成物 (2) を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して

精製した後、この精製物を重縮合触媒として用いてもよい。なお、重縮合触媒用反応生成物（２）の化学構造は固体NMRおよびXMAの金属定量分析によって確認することができる。

本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記チタン化合物成分（Ａ）とリン化合物（ホスホネート化合物）（Ｂ）、との混合物（１）および／またはチタン化合物成分（Ｃ）とリン化合物成分（Ｄ）との反応生成物（２）を含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られる。本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるジエステルであることが好ましい。

ここで芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸が主成分であることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が芳香族ジカルボン酸成分の含量を基準として、70モル％以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

また脂肪族グリコール成分は、アルキレングリコールからなることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

本発明においては、ポリエステルポリマーが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートとを、主たる繰り返し単位として含むポリエステルポリマーであることも好ましい。

ここで、前記エチレンテレフタレート繰り返し単位が、ポリエステル中の全繰り返し単位の量を基準として、70モル%以上を占めていることが好ましい。

また本発明で用いるポリエステルポリマーは、酸成分またはジオール成分として、ポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルであってもよい。

共重合カルボン酸成分としては、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合ジオール成分としては、上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を、共重合成分として共重合させ得られた共重合ポリエステルポリマーを用いることができる。

上記ポリエステルポリマー及び共重合ポリエステルポリマーは、その一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、ポリエステルポリマーとして、好ましくは上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルの重縮合生成物が用いられる。この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により製造することもできるし、

あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により製造することもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法を用いると、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中にリン安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

さらに、チタン化合物成分（A）又は（C）の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、これをエステル交換反応と重縮合反応との二つの反応用触媒として用いることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。例えばポリエチレンテレフタレートの場合、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、エチレングリコールとのエステル交換反応を、上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド（a）、及び上記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと上記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物（b）からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分（A）の存在下に行うことが好ましい。このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に上記一般式（III）により表されるリン化合物（ホスホネート化合物）成分（B）を添加し、またはチタン化合物成分（C）と上記リン化合物成分（D）との反応生成物を添加し、これらの存在下に重縮合を進行させる。

なお、前記エステル交換反応を行う場合には、通常は常圧下で実施されているが、それを0.05～0.20MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分（A）の触媒作用による反応が更に促進され、かつ

副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、得られるポリエステルポリマーの熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。エステル交換反応温度は160～260℃であることが好ましい。

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられる。この場合には、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、使用することもできる。この場合、特に回収されたPETボトル、繊維製品、ポリエステルフィルム製品などの再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

重縮合反応は、第一槽で行ってもよく、複数の槽において、順次に行ってもよい。このようにして、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で線状に押し出し、これを冷却後、粒状（チップ状）に成形（切断）する。

上記重縮合工程で得られるポリエステルポリマーは、所望によりさらに固相重縮合に供することができる。

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、圧力が1 kPa～200kPaの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。

このような固相重縮合工程を経て製造された粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させて水処理を施し、それによってチップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことが

できる。

このようにして得られる本発明で用いられるポリエステルポリマーの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、にあることがより好ましく特に0.50～0.70の範囲内にあることが更に好ましい。固有粘度が0.40未満であると、得られるポリエステル繊維の強度が不足することがある。また固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

本発明で用いるポリエステルポリマーは、必要に応じて少量の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消し剤、整色剤、又は消泡剤、帯電防止剤、抗菌剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤を含んでいてもよく、特に艶消剤として二酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤が添加されていることが好ましい。

上記二酸化チタンは、0.01～2 μm の平均粒径を有していることが好ましく、ポリエステルポリマー中に、0.01～10質量%の含有量で含有されていることが好ましい。

尚、ポリエステルポリマー中に含まれる前記触媒に由来するチタンの含有量には、艶消剤として添加された二酸化チタンに由来するチタンは含まれないものとする。

ポリエステルポリマー中に艶消剤として二酸化チタンが含まれている場合、測定用ポリエステルポリマーの試料から艶消剤二酸化チタンのみを除去するには、該ポリエステルポリマーの試料をヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、この溶液を遠心分離処理に供して、前記溶液から二酸化チタン粒子を、分離沈降させ、傾斜法により、上澄液を分離回集し、この回収フラクションから溶剤を蒸発除去して、供試サンプルを調製する。

前記酸化防止剤としては、ヒンダーフェノール系の酸化防止剤が用いられることが好ましい。酸化防止剤の添加量としては1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.005~0.5質量%である。この添加量が1質量%を越えると、その効果が飽和し、かつそれが熔融紡糸の際のスカム発生の原因となることがある。また、ヒンダーフェノール系酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用してもよい。

前記酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限されず、エステル交換反応の開始から重縮合反応の完了までの間の任意の段階で添加することができる。

本発明に用いられる、ポリエステルポリマーは、使用される触媒に起因して、良好な色調 (L^* 値及び b^* 値) を有する。すなわち、このポリエステルポリマーは、 $L^* a^* b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) において、 L^* 値が77~85であり b^* 値が2~5であることが好ましい。

本発明の不織布を構成する熱接着性複合短繊維において、前記ポリエステルポリマーは、繊維形成性熱可塑性ポリマー成分として用いられ、これとともに、熱融着性ポリマー成分が用いられる。

前記熱接着性複合短繊維において、前記熱融着性ポリマー成分は、この複合短繊維の長手方向に沿って伸びる周面の一部を形成し、前記ポリエステルポリマーは、前記複合短繊維の残余の部分形成する。すなわち、本発明に用いられる熱接着性複合短繊維において、熱接着性ポリマーは、複合短繊維の周面の少なくとも一部分を形成しており、この周面の一部は、複合短繊維の長手方向に沿って、連続的に伸びているものである。すなわち、不織布中の前記複合短繊維において、その熱融着性ポリマー成分は、複合短繊維を、それらの交差点において、互に接着するものである。

本発明に用いられる複合短繊維において、その中に含まれる熱接着性ポリマー成分のポリエステルポリマー成分に対する、含有質量比は30：70～70：30であることが好ましく、40：60～60：40であることがさらに好ましい。

本発明に用いられる複合短繊維において、熱融着性ポリマー成分と、ポリエステルポリマー成分とは、サイドバイサイド型構造に複合されていてもよく、或は、同心又は偏心芯鞘型構造に複合されていてもよい。この同心又は偏心芯鞘型構造の場合、一般に、芯部はポリエステルポリマーにより形成され、鞘部が、熱融着性ポリマーにより構成される。必要により、偏心芯鞘構造において、偏心芯部が熱融着性ポリマーにより形成され、かつその一部が、短繊維周面的一部分において外側に露出しており、偏心鞘部は、ポリエステルポリマーにより形成されていてもよい。サイドバイサイド型及び偏心芯鞘型の短繊維においては、熱融着性ポリマーにより形成されている部分と、ポリエステルポリマーにより形成されている部分との熱収縮性の差違により、繊維にスパイラル捲縮が発現するため、不織布形成短繊維として好ましいものである。前記複合短繊維の断面形状には、制限がなく、通常丸形であってもよく、その他の異形（三角形、多角形、偏平形など）であってもよく、これらの断面形状は中空形又は非中空（中空）形であってもよい。

本発明に用いられる複合短繊維に用いられる熱融着性ポリマーは、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系ポリマー及びその共重合物、ポリオレフィン系ポリマー及びその共重合物、及びポリビニルアルコール系ポリマー等の1種以上を含むことが好ましい。これらのなかでも、前記のポリエステル系エラストマー、又は非弾性ポリエステル系ポリマー又はその共重合体を用いることが特に好ましい。これらは、ポリエス

テルポリマーの溶融温度により50～200℃低い溶融温度を有することが好ましく、その溶融温度は50～200℃の範囲内にあることが好ましい。

共重合ポリエステル系ポリマーとしては、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸類および／またはヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂環式ジカルボン酸類と、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、パラキシレングリコールなどの脂肪族や脂環式ジオール類とから選ばれた複数種と、所望に応じてパラヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類を添加した共重合エステル等を用いることができ、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとの組合せにイソフタル酸および1,6-ヘキサンジオールを添加して共重合させたポリエステルを用いることが好ましい。

また、前記ポリオレフィンポリマーとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。

前記複合短繊維に含まれるポリエステルポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリトリメチレンテレフタレートなどから選ぶことが好ましい。

ポリエステルポリマーは単一種からなるものであってもよく、或は2種以上のポリエステルポリマーの混合物であってもよく、必要に応じて、ポリエステルポリマー成分に異種重合体成分が、ポリエステルポリマーの特性を損なわない程度の混合量が混合されていてもよい。異種重合体成分は、上記の脂肪族ジカルボン酸等の共重合成分などから選ぶことができる。

本発明に用いられる熱接着性複合短繊維を製造するには、従来の複合繊維形成方法及び製造のいずれを用いてもよい。

上記の熱接着性複合ポリエステル繊維をカットして短繊維を製造するとき、カット長は5～100mmの範囲内であることが好ましく、特に15～95mmの範囲であることがより好ましい。この範囲内の繊維長を有する複合短繊維は、カーディング性及び得られる短繊維の不織布形成性において特に優れている。

本発明の不織布は、比較的長い繊維長を有する短繊維を、針布付ローラーを用いて開繊混合する乾式法（カード法）、比較的短い繊維長を有する短繊維を水中に分散しワイヤー上に抄き取る湿式法（抄造法）、比較的短い繊維長を有する短繊維を、穴明きドラムに送り込み空気により分散してウェブを形成するエアレイド法（エアレイ法、乾式パルプ法とも呼ばれる事がある）等によりシート状短繊維集合体を形成した後、これに絡合／熱処理工程を施して、構造を固定することによって製造することができる。

本発明の不織布の目付は、10～500 g / m²である事が好ましく、20～300 g / m²である事が更に好ましい。目付が10 g / m²未満では均一なウェブを連続的に生産するのが極めて困難になることがあり、またそれが500 g / m²を越える場合、不織布としてはこわさが強過ぎて、実用に適さないことがある。

本発明の不織布には、前記熱接着性複合短繊維の他に、必要により異種短繊維を含んでいてもよい。この場合、本発明の不織布に含まれる熱接着性複合短繊維の含有割合には特に限定はないが、不織布としての性能及び効果を発揮するためには、質量比率で25%以上であることが好ましくより好ましくは50%以上である。

本発明の不織布に含まれていてもよい異種繊維は、通常の乾式不織布に適応する繊維、例えばコットンなどの天然繊維、レーヨンな

どの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維、並びにPVA繊維、ポリオレフィン繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、アクリル繊維などの合成繊維、及びカーボン繊維などの無機繊維、融点の異なる複数のポリマーから構成される複合繊維等を包含する。

本発明の不織布において、構成短繊維の固定方法としては、ニードルによる繊維同士の絡み合い（ニードルパンチ法）、高圧水流による繊維同士の絡み合い（スパンレース法）、バインダー繊維による接着（エアースルー法）、収縮による絡み合い、及び熱ロールによるプレス等を適宜用いることが出来る。

本発明の不織布に含まれる前記熱接着性複合短繊維の繊維度は、0.01dtex～10dtexである事が好ましく、0.1dtex～7dtexである事がより好ましい。その繊維度が0.01dtex未満では開繊性が悪く、このため製造ラインの速度が低くなり、生産性が不十分になることがあり、またそれが10dtexを超えると、均一なウェブを得られにくいことがあり、及び／又は剛直に過ぎることがある。

本発明の不織布に用いる複合短繊維には、捲縮が付与されていてもよく、されていなくてもよい。一般に嵩高の不織布を得るには、ジグザグ状の機械捲縮、又はスパイラル状の立体捲縮が付与されていることが好ましい。捲縮数は8～20山／25mmの範囲内にあることが好ましく捲縮率は6～18%の範囲内にあることが好ましい。目的不織布に高い密度を有することが求められるときには、捲縮を有していないストレート短繊維を用いることが好ましい。

本発明の不織布の厚さは0.05mm～10mmであることが好ましく、0.2mm～5mmであることが更に好ましい。厚さが0.05mm未満では得られた不織布のこわさ及び弾性が不十分になることがあり、また、それが10mmを超えると、取扱いが困難になることがある。

本発明の不織布のクラーク法こわさは0.5cm～10cmであることが

好ましく、2～7 cmであることが更に好ましい。こわさが0.5cm未満では、得られる不織布の自立性が不十分になることがあり、また、それが10cmを超える場合は、剛直すぎて実用上の柔軟性が不十分になることがある。

実施例

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。尚、固有粘度、色相、金属含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層については、下記記載の方法により測定した。

(1) 固有粘度：

ポリエステルポリマーの固有粘度は、ポリエステルポリマーの35℃オルソクロロフェノール溶液について、35℃において測定した粘度の値から求めた。

(2) 色調（カラーL*値及びカラーb*値）：

ポリエステルポリマー試料を290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で、厚さ 3.0 ± 1.0 mmのプレート状に成形し、これをただちに氷水中で急冷した。得られたプレートを160℃において、1時間の乾燥結晶化処理を施した後、この試料を色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のカラーL*値及びb*値を、ミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。L*値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b*値はその値が大きいほど黄色味の度合いが大きいことを示す。

(3) 金属含有量：

触媒系中のチタン原子濃度及びリン原子濃度は、触媒溶液の場合は、そのまま液体セルに充填し、ポリエステルポリマー中に触媒が

含まれる場合は、供試ポリエステルポリマーのサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、これを圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、それぞれのサンプルを蛍光X線測定装置（理学電機工業株式会社製3270型）に供して、金属含有量を定量分析した。また、反応析出触媒のチタン、リン原子濃度は乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡（SEM、日立計測機製、サービスS570型）にセットし、それに連結したエネルギー分散型X線マイクロアナライザー（XMA、堀場EMAX-7000）にて定量分析を実施した。

（４）ジエチレングリコール（DEG）量：

ポリエステルポリマーのサンプルを抱水ヒドラジンを用いて分解し、この分解生成物をガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を供して、ジエチレングリコールの含有量（質量％）を測定した。

（５）紡糸口金に付着した異物層の高さ：

ポリエステルポリマーからチップを成形し、これを290℃で溶融し、孔径0.15mmφ、孔数12個の紡糸口金から吐出し、紡糸速度600m／分で2日間紡糸し、口金の吐出口外縁に付着した異物層の高さを測定した。この付着異物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

（６）不織布の強伸度：

不織布試料を定速伸長型引っ張り試験機に供し、その強伸度をJIS-P8113記載の方法に従って測定した。

（７）品質バラツキ：

引張強度において、 $n = 30$ あたりの標準偏差値により品質バラツキを表示した。（この値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安

定していることを示す)

実施例 1

加圧反応が可能なステンレス製容器中に、テレフタル酸ジメチル 100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物を入れこれに、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.009質量部を混合した。得られた反応混合物を、0.07MPaの加圧下において、140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応に供し、これにトリエチルホスホノアセテート0.04質量部を添加して、エステル交換反応を終了させた。

得られた反応生成物を重縮合容器に移し、その温度を290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空下において重縮合反応を行わせて、固有粘度が0.60、ジエチレングリコール含有量が1.5%及び融点が254℃のポリエステルポリマー（艶消し剤は含有しない。）を製造した。

得られたポリエステルポリマーを、反応容器の吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、長さ約3mm程度の粒状ペレットを製造した。得られたポリエチレンテレフタレート品質を表1に示す。別に、前記と同様の触媒を用い、テレフタル酸とイソフタル酸とを60/40（モル%）で混合した酸成分と、エチレングリコールと1,6-ヘキサンジオールとを85/15（モル%）で混合したジオール成分とからなる固有粘度0.36、軟化点70℃の熱融着性ポリエステルコポリマー（艶消し剤は含有しない。）を製造し、上記と同様にしてポリエステルコポリマーのチップを製造した。前記両チップを同心芯鞘型複合フィラメント製造用溶融紡糸装置に供し、さらに延伸、カット工程に供して芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘質量比：50/50、繊度：2.2dtex、繊維長：5mm）を製造した。鞘部が熱融着性ポリエステルコポリマーにより形成されたこの芯鞘複合型ポリエステル繊維と、叩解した木材パルプを60

／40の質量混合割合で調合し、この混合繊維をエアレイド機に供して、坪量が 50 g/m^2 ウェブを形成した。このウェブに、エアースルードライヤーにより 180°C 、10分間の熱処理を施した。得られた不織布の物性を表1に示す。

参考例 1

トリメリット酸チタンの合成方法：

無水トリメリット酸のエチレングリコール溶液（0.2%）に、無水トリメリット酸のモル量に対してテトラブトキシチタン、 $1/2$ モルを添加し、空气中常圧下で 80°C に保持して60分間反応させ、反応生成物を常温に冷却し、10倍量のアセトンによって再結晶化し、得られた析出物をろ紙によって濾過して捕集し、 100°C で2時間乾燥させて、目的とする触媒用化合物を調製した。

実施例 2

実施例1と同様にして、ポリエステルポリマー、ポリエステル複合短繊維及び不織布を製造した。但し、触媒用チタン化合物として、上記参考例の方法にて合成したトリメリット酸チタン0.016部を用いた外は同様の操作を行った。試験結果を表1に示す。

〔実施例 3～5、比較例 1～3〕

実施例3～5及び比較例1～3の各々において、実施例1と同様にして、ポリエステルポリマー、ポリエステル複合短繊維及び不織布を製造した。但し、触媒用チタン化合物及びリン化合物として、表1に示す化合物を、表1に示す添加量で用いた。試験結果を表1に示す。

実施例 6

実施例1と同様にして不織布を製造した。但し、不織布の製造に際し、前記芯鞘型複合短繊維と、叩解木材パルプとの混合物を、ローラーカード機に供給して目付が 100 g/m^2 のウェブを形成した後

、これをニードルパンチ機に供給して繊維を絡合して乾式不織布を製造した。試験結果を表 1 に示す。

実施例 7

実施例 1 と同様にして製造された芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：50／50、繊度：2.2dtex、繊維長：5 mm）と、叩解した木材パルプとを60／40の質量混合割合で調合し、これをエアレイド機に供給して坪量50 g / m²のウェブを形成した。このウェブをエースルードライヤーによって、180℃、10分間の熱処理を施した。得られたエアレイド不織布の試験結果を表 1 に示す。

比較例 4

加圧反応が可能なステンレス製容器中にテレフタル酸ジメチル100質量部とエチレングリコール70質量部との混合物を入れ、これに酢酸カルシウム一水和物0.064質量部を混合した。この混合物を0.07MPaの加圧下に140℃から240℃に昇温しながら、エステル交換反応させた後、これに56重量％濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加してエステル交換反応を終了させた。

上記反応生成物を重縮合容器に移し、表 1 に示す量の三酸化ニアンチモンを添加して290℃まで昇温し、（26.67Pa）以下の高真空下において重縮合反応を行わせて、ポリエステルポリマーを製造した。得られたポリエステルポリマーを実施例 1 と同様に用いて繊維化し不織布を製造した。試験結果を表 1 に示す。

表 1

	触媒										ポリエステルポリマー			不織布物性			
	チタン化合物		リン化合物		Sb化合物 (Sb ₂ O ₃) (mmol%)	P/Ti M _p /M _{ti}	M _{ti} /M _p (mmol%)	固有 粘度	色調		製法	裂断長 (km)	伸度 (%)	バ ラ ネ			
	種類	含有量	種類	含有量					L* 値	b* 値							
		(mmol%)		(mmol%)	(mmol%)	(mmol%)											
実施例 1	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	エレクト	0.15	4.6	0.07			
実施例 2	TMT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	80.0	2.8	エレクト	0.16	4.8	0.09			
実施例 3	TMT	5	PEE	30	—	6	35	0.620	78.0	3.0	エレクト	0.18	4.9	0.09			
実施例 4	TMT	3	TEPA	15	—	5	18	0.600	80.0	2.3	エレクト	0.16	4.7	0.07			
実施例 5	TMT	7	TEPA	50	—	7	57	0.600	80.0	3.3	エレクト	0.15	5.9	0.09			
実施例 6	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	乾式	0.11	18	0.06			
実施例 7	TBT	5	TEPA	30	—	6	35	0.620	79.0	3.0	エレクト	0.19	1.9	0.09			
比較例 1	TMT	5	TEPA	90	—	18	95	0.520	83.0	0.0	エレクト	0.14	4.9	0.3			
比較例 2	TMT	9	TEPA	100	—	11.1	109	0.600	78.0	3.0	エレクト	0.16	3.4	0.3			
比較例 3	TMT	2	TEPA	7	—	3.5	9	0.600	80.0	2.0	エレクト	0.14	2.3	0.2			
比較例 4	—	—	—	—	31	—	—	0.620	78.0	3.0	エレクト	0.12	2.1	0.3			

〔註〕

TBT : テトラ-*n*-ブトキシチタン

TMT : トリメリット酸チタン

TEPA : トリエチルホスホノアセテート

PEE : カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル

実施例 8

チタン化合物の調製：

混合攪拌機能を具備している 2 L の三口フラスコ中に、エチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を入れて攪拌混合し、この混合物中にチタンテトラブトキシド 71 g をゆっくり添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液（透明）を調製した。以下、この溶液「TB 溶液」と記す。この溶液のチタン原子濃度は 1.02 モル % であった。

リン化合物の調製：

混合攪拌機能を具備した 2 L の三口フラスコ中に、エチレングリコール 656 g を入れて攪拌しながら 100℃ まで加熱した。この温度に達した時点で、加熱エチレングリコール中にモノラウリルホスフェート 34.5 g を添加し、加熱攪拌して混合溶解し、透明な溶液を調製した。以下、この溶液を「P 1 溶液」と記す。

触媒の調製：

100℃ に温度コントロールされた上記の P 1 溶液（約 690 g）を攪拌しながら、その中に前記 TB 溶液 310 g をゆっくり添加し、その全量の添加の後、反応混合液を 100℃ の温度において 1 時間攪拌し、前記チタン化合物と前記リン化合物との反応を完結させた。この時の TB 溶液と P 1 溶液との配合量比は、チタン原子 1 モルに対して、リン原子のモル量が 2.0 モルになるように調整された。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、反応混合液は白濁状態であり、反応生成物は微細な析出物として懸濁していた。以下、この溶液を「TP 1 - 2.0 触媒」と記す。

得られた TP 1 - 2.0 触媒の組成を分析する為、その一部分を目開き 5 μ のフィルターでろ過し、前記析出反応物を固体として捕集し、これを水洗、乾燥した。得られた析出反応物を XMA 分析法に供して、元素濃度の分析を行った結果、チタン 12.0 質量 %、リン 16.4 質

量%であり、チタン原子モルに対して、リン原子のモル量は、2.1モルであった。さらに、これを固体NMR分析に供したところ、下記の結果が得られた。

C-13 CP/MAS（周波数75.5Hz）測定法により、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14ppm、20ppm、36ppmピークの消失が認められた。また、P-31 DD/MAS（周波数121.5Hz）測定法により、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク-22ppmが確認された。これらの結果により、本実施例で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して得られた新たな化合物からなるものであることが確認された。

予め225部のオリゴマー（エチレングリコールのテレフタレートジエステルのオリゴマー）が滞留している反応器中に、179質量部の高純度テレフタル酸と95質量部のエチレングリコールとを混合して、反応混合物スラリーを、攪拌下、窒素雰囲気下で、255℃、常圧下に維持された条件下に、一定速度供給し、反応で発生した水とエチレングリコールとを反応系外に留去ながら、エステル化反応を4時間行わせ、反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上であり、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を、重縮合反応槽中に移し、重縮合触媒として、上記作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃に、また、反応圧力を大気圧から60Paに、それぞれ段階的に上昇及び減圧して、重縮合反応を行った。このとき反応で発生した水及びエチレングリコールを反応系外に除去した。

重縮合反応の進行度を、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら

ら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を、反応器の吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約 3 mm 程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートポリマー（融点 258℃）の品質を表 1 に示す。更に同一の触媒を用いて、テレフタル酸とイソフタル酸とを 60/40（モル％）で混合した酸成分と、エチレングリコールと 1, 6-ヘキサンジオールとを 85/15（モル％）で混合したジオール成分とからなる固有粘度 0.36、軟化点 70℃ の共重合体を製造し、そのペレットを製造した。前記両ポリマーペレットを用い、同心芯鞘型複合フィラメント製造用熔融紡糸装置、延伸装置及びカッティング装置を用いて、芯鞘複合型ポリエステル繊維（芯鞘比：50/50、繊度：2.2dtex、繊維長：5 mm）を製造した。この複合繊維において鞘部は前記共重合体により形成されていた。この芯鞘複合型ポリエステル短繊維と叩解した木材パルプとを 60/40 の混合質量割合で調合し、この混合繊維をエアレイド機に供して、坪量が 50 g/m² のウェブを形成した。このウェブに、エアースルードライヤーにより 180℃ において 10 分間の熱処理を施した。得られた不織布の物性を表 2 に示す。

実施例 9

実施例 1 と同様にして不織布を製造した。但し、触媒の調製に際し、モノラウリルホスフェートの代りにモノブチルホスフェートとを用いた。またその添加量及び反応条件を、下記のように変更した。

エチレングリコール 537 g 中にモノブチルホスフェート 28.3 g を加熱溶解し、（以下、これを「P 2 溶液」と記す。）その中に、TB 溶液 435 g を入れて反応生成物を調製した。この時の TB 溶液と P 2 溶液との配合量比は、チタン原子 1 モルに対してリン原子が 2.0 に

なるようにした。以下得られた触媒を「TP 2 - 2.0触媒」と記す。
前記反応における加熱温度は、70℃であり、反応時間は1時間であった。

得られた反応析出物を分析する為、反応溶液の一部分を5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として捕集し、これを水洗、乾燥した。得られた析出反応物を元素濃度分析に供したところ、チタン：17.0質量%、リン：21.2質量%であり、チタン原子1モルに対し、リン原子1.9モルの比率であった。試験結果を表2に示す。

実施例10

実施例1と同様にして不織布を製造した。但しTP 1 溶液の調製量及びTB溶液添加量を下記のように変更した。

エチレングリコール594 g 中にモノラウリルホスフェート31.3 g を加熱溶解し（以下、「P 3 溶液」と記す。）その中にTB溶液375 g を入れ反応させて反応生成物を調製した。この時のTB溶液とP 3 溶液との配合量比は、チタン原子1モルに対しリン原子1.5モルの比率に調整された。以下、得られた触媒を「TP 3 - 1.5触媒」と記す。試験結果を表1に示す。

実施例11

実施例2と同様にして不織布を製造した。但し、TP 2 溶液の調整量及びTB溶液添加量を下記のように変更した。

エチレングリコール627 g 中にモノブチルホスフェート33.0 g を加熱溶解し（以下、「P 4 溶液」と略記する。）、その中にTB溶液340 g を入れて反応させ反応生成物を調製した。この時のTB溶液とP 4 溶液の配合量比は、チタン原子1モルに対し、リン原子3.0モルの比率に調整された。得られた触媒を以下、「TP 4 - 3.0触媒」と記す。試験結果を表2に示す。

比較例 5

実施例 1 と同様にして不織布を製造した。但し、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1.3% 濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を 4.83 部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 25% エチレングリコール溶液 0.121 部を投入した。試験結果を表 2 に示す。

比較例 6

実施例 1 と同様にして不織布を製造した。但し、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した TB 溶液のみを使用し、その投入量を 1.03 部とした。また重縮合反応時間を、95 分に変更した。試験結果を表 2 に示す。

比較例 7

実施例 1 と同様にして不織布を製造した。但し、重縮合触媒として、TB 溶液と P 1 溶液とを反応させることなく用い、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に TB 溶液 1.03 部と P 1 溶液 2.30 部とをそれぞれ別々に投入した。試験結果を表 2 に示す。

比較例 8

実施例 2 と同様にして不織布を製造した。但し、重縮合触媒として、TB 溶液と P 2 溶液とを反応させることなく用い、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に、TB 溶液 1.03 部と P 2 溶液 2.3 部とをそれぞれ別々に投入した。試験結果を表 2 に示す。

表 2

	触媒				ポリエステルポリマー		不織布			
	触媒種	触媒含有量	Ti原子基準 P原子モル比率	固有粘度	色調		製法	裂断長 (タデ)	剛軟度 (タデ)	品質 パラツキ
		Ti(ppm)/P(ppm)			L* 値	b* 値		(Km)	(cm)	
実施例 8	TP1-2.0	52/64	2.0	0.64	81	2.0	エレクト法	0.12	4.6	0.06
実施例 9	TP2-2.0	48/60	2.0	0.64	81	2.2	エレクト法	0.13	5.6	0.03
実施例 10	TP3-1.5	32/28	1.5	0.64	81	3.0	湿式法	0.16	2.1	0.05
実施例 11	TP4-3.0	152/260	3.0	0.64	81	2.4	湿式法	0.19	1.9	0.05
比較例 5	Sb ₂ O ₃	250(Sb)	—	0.64	75	2.5	エレクト法	0.11	2.4	0.3
比較例 6	TB溶液	52/-	—	0.64	81	8.0	エレクト法	0.12	2.1	0.2
比較例 7	TB+P1溶液	52/56	—	0.64	81	7.6	エレクト法	0.14	2.5	0.13
比較例 8	TB+P2溶液	52/56	—	0.64	81	7.9	湿式法	0.13	1.9	0.13

産業上の利用可能性

本発明の不織布は、良好な色調（ L^* 値、 b^* 値）を有し、品質が安定して均一であり、特に食料品と接触する用途、例えば食料品の包装材料、フィルター材料、あく取りシート、油こしシート、キッチンワイパー用シート、逆浸透膜基材用シート、衛生材料、飲料用フィルター材料などの用途において、高い実用性を有する。

請 求 の 範 囲

1. 熱融着性ポリマー及び繊維形成性熱可塑性ポリマーからなる熱接着性複合短繊維を含む不織布であって、

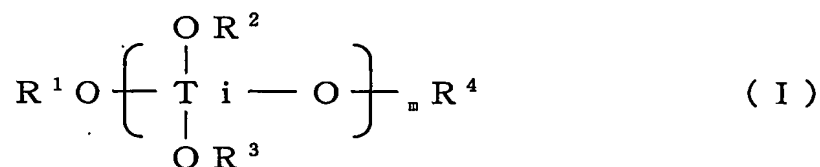
前記熱融着性ポリマーは、前記複合短繊維の長手方向に沿って伸びる周面の一部を形成しており、かつ前記繊維形成性熱可塑性ポリマーは、前記複合短繊維の残余の部分形成しており、

前記繊維形成性熱可塑性ポリマーは、芳香族ジカルボキシレートエステルを、触媒の存在下に、重縮合して得られたポリエステルポリマーから選ばれ、

前記触媒が、下記混合物（1）及び反応生成物（2）から選ばれた少なくとも1種を含むものであって、

前記触媒用混合物（1）が、下記成分（A）及び（B）：

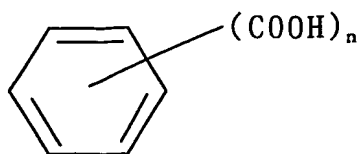
（A）（a）下記一般式（I）：



〔上記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ互に独立に、1～20個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル基から選ばれた1種を表し、 m は1～4の整数を表し、 m が2、3又は4の整数を表すとき、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ互に同一であってもよく、或は互に異なってもよい。〕

により表されるチタンアルコキシド、及び

（b）前記一般式（I）のチタンアルコキシドと、下記一般式（II）：



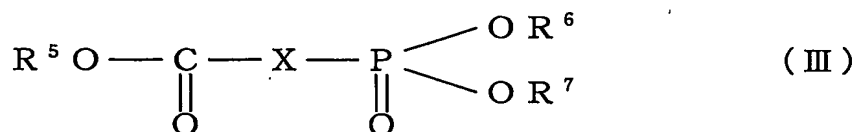
(II)

〔上記式 (II) 中、 n は、2 ～ 4 の整数を表す〕

により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分 (A) と、

(B) 下記一般式 (III) :



(III)

〔但し、上記式 (III) 中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ他から独立に、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 X は、 $-CH_2-$ 基及び $-CH(Y)-$ 基 (但し、 Y はフェニル基を表す) から選ばれた 1 種を表す〕

により表される少なくとも 1 種のリン化合物からなるリン化合物成分 (B) との混合物であって、

前記触媒用混合物 (1) は、前記チタン化合物成分 (A) に含まれるチタン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_{Ti} 及びリン化合物成分 (B) に含まれるリン元素のミリモル値の、前記芳香族ジカルボキシレートエステルのモル数値に対する比 (%) M_p が、下記関係式 (i) 及び (ii) :

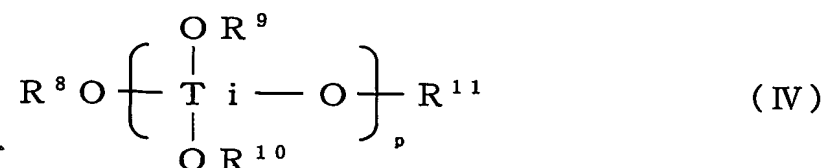
$$1 \leq M_p / M_{Ti} \leq 15 \quad (i)$$

$$10 \leq M_p + M_{Ti} \leq 100 \quad (\text{ii})$$

を満足する配合量で用いられ、

前記触媒用反応生成物 (2) は、下記成分 (C) 及び (D) :

(C) (c) 下記一般式 (IV) :



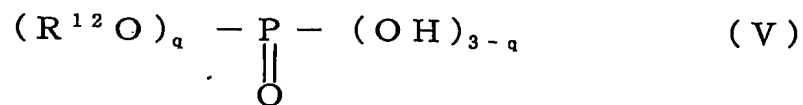
[但し、上記式 (IV) 中、 R^8 , R^9 , R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互に独立に、1 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は1 ~ 3の整数を示し、 p が2又は3であるとき、2個又は3個の R^9 及び R^{10} は、それぞれ互に同一であってもよく、互に異なっているもよい]

により表されるチタンアルコキシド、及び

(d) 前記一般式 (IV) のチタンアルコキシドと、前記一般式 (II) により表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応生成物、

からなる群から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分 (C) と、

(D) 下記一般式 (V) :



[上記式 (V) において、 R^{12} は1 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル基又は6 ~ 20個の炭素原子を有するアリール基を表し、 q は1又は2の整数を表す]

により表される少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成

分（D）と、の反応生成物である

ことを特徴とするポリエステル複合繊維不織布。

2. 前記触媒用混合物（1）の成分（A）及び（C）の各々において、チタンアルコキシド（a）及びチタンアルコキシド（c）の各々と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比が2：1～2：5の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

3. 前記触媒用反応生成物（2）において、成分（D）の成分（C）に対する反応量比が、成分（D）に含まれるリン原子のモル量の成分（C）に含まれるチタン原子のモル量の比（P／Ti）に換算して、1：1～3：1の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

4. 前記反応生成物（2）用一般式（V）のリン化合物が、モノアルキルホスフェートから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

5. 前記芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと、アルキレングリコールとのエステル交換反応により製造されたものである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

6. 前記芳香族ジカルボン酸が、テレフタル酸、1，2－ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、及びジフェノキシエタンジカルボン酸から選ばれ、前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール及びドデカメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

7. 前記ポリエステルポリマーが、 $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z 8729) において、 L^* 値が77～85であり b^* 値が2～5である、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

8. 前記複合短繊維が、サイドバイーサイド型構造を有する、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

9. 前記複合短繊維が、同心又は偏心芯鞘型構造を有し、その同心又は偏心芯部が前記繊維形成性熱可塑性ポリマーにより形成され、かつ同心又は偏心鞘部が熱融着性ポリマーにより形成されている、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

10. 前記熱融着性ポリマーと、前記繊維形成性熱可塑性ポリマーとの質量比が、30 : 70～70 : 30の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

11. 前記熱融着性ポリマーが、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、非弾性ポリエステル系単一重合体及び共重合体、ポリオレフィン系単一重合体及び共重合体、及びポリビニルアルコール系ポリマーから選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

12. 前記ポリエステル複合短繊維が、0.01～10dtexの単繊維繊度及び5～100mmの繊維長を有する、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

13. 前記不織布が、前記ポリエステル複合繊維からカード法、抄造法、又はエアレイド法により形成され、かつ熱処理を施されたものである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

14. 前記不織布が、前記熱処理前に絡合処理を施されたものである、請求の範囲第13項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

15. 前記不織布に含まれる前記ポリエステル複合短繊維の含有割

合が、25～100質量％である、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

16. 食品と接触する用途に用いられる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル複合繊維不織布。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D04H1/42, D1F8/14, C08G63/87, D21H13/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00, D01F8/00-8/18, C08G63/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document; with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-119270 A (Teijin Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; Par. Nos. [0020], [0025], [0028], [0038]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 8-143657 A (Nippon Ester Kabushiki Kaisha), 04 June, 1996 (04.06.96), Full text (Family: none)	1-16
A	JP 2000-319370 A (Teijin Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2004 (01.04.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16965

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1110988 A (Teijin Ltd.), 27 June, 2001 (27.06.01), Full text & WO 01/00706 A & US 6593447 B1	1-16
A	JP 8-3819 A (Teijin Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Full text (Family: none)	1-16
P,A	JP 2003-128776 A (Teijin Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/42 D01F8/14
C08G63/87
D21H13/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D04H1/00-18/00
D01F8/00-8/18
C08G63/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-119270 A (帝人株式会社) 2003.04.23, 特許請求の範囲, 【0020】, 【0025】, 【0028】, 【0038】, 実施例 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 8-143657 A (日本エステル株式会社) 1996.06.04, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-319370 A (帝人株式会社) 2000.11.21, 全文 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1110988 A (Teijin Limited) 2001. 06. 27, 全文 & WO 01/00706 A & US 6593447 B1	1-16
A	JP 8-3819 A (帝人株式会社) 1996. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-16
PA	JP 2003-128776 A (帝人株式会社) 2003. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-16